

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-198425

(43)Date of publication of application : 18.11.1983

(51)Int.Cl.

C07C 15/56
 C07C 1/34
 C07C 43/215
 C07C 43/225
 C07C 87/62
 C07C 93/14
 C07D209/08
 G03G 5/06

(21)Application number : 57-080115

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1982

(72)Inventor : SASAKI MASAOMI

(54) ALPHA-PHENYLSTILBENE DERIVATIVE AND PREPARATION THEREOF

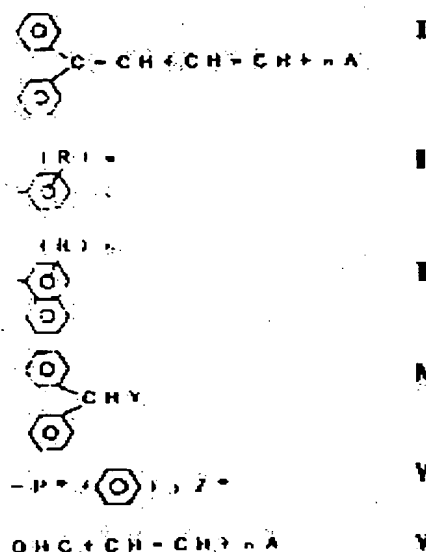
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: An α -phenylstilbene derivative expressed by formula I [A is formula II or III [(R)_m are H, alkyl, alkoxyl, halogen, dialkylamino, aralkylamino or arylamino and may be the same or different when m is ≥ 2 ; m is an integer 0, 1, 2 or 3], or 9-anthryl or N-alkylcarbazolyl; n is 0 or 1].

EXAMPLE: α -Phenyl-4'-N,N-dimethylaminostilbene.

USE: An electrophotographic organic photoconductive material and fluorescent brightener.

PROCESS: A 1,1-diphenylmethyl derivative expressed by formula IV [Y is triphenylphosphonium expressed by formula V (Z- is halogen ion) or a dialkyl phosphite expressed by the formula PO(OR₁)₂ (R₁ is alkyl)] is reacted with an aldehyde compound expressed by formula VI to give the aimed compound expressed by formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-24864

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成2年(1990)5月30日
 C 09 B 23/00 J 8217-4H
 // G 03 G 23/14 3 1 3 6906-2H
 // G 03 G 5/06

発明の数 2 (全19頁)

⑮ 発明の名称 α -フェニルスチルベン誘導体及びその製造法

前置審査に係属中

⑯ 特 願 昭57-80115

⑰ 公 開 昭58-198425

⑱ 出 願 昭57(1982)5月14日

⑲ 昭58(1983)11月18日

⑳ 発 明 者 佐々木 正臣 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

㉑ 出 願 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

㉒ 審 査 官 星 野 紹 英

㉓ 参考文献 Anorg. Chem., Org. Chem. 34B巻4号 p. 606-608(1979)

Anorg. Chem., Org. Chem. 30B巻7-8号 p. 513-515(1975)

J. Ind. Chem. Soc., 54巻5号 p. 443-446(1977)

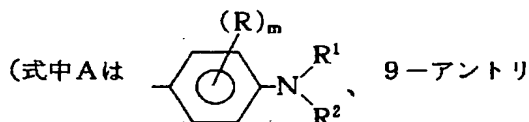
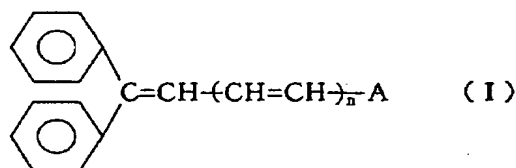
Tetrahedron Lett. 7号 p. 447-450(1975)

1

2

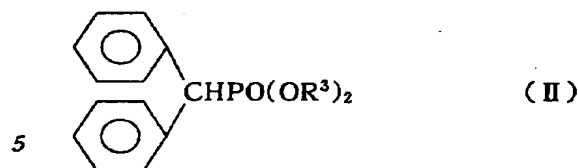
㉔ 特許請求の範囲

1 一般式 (I)

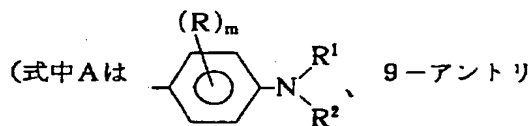
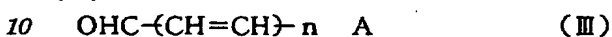


ル基またはN-アルキルカルバゾリル基を示し、Rは低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子を示し、R¹及びR²は低級アルキル基、ベンジル基、または無置換あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基もしくはハロゲン置換のフェニル基を示し、mは0または1の整数、nは0または1の整数を示す。)で表わされる α -フェニルスチルベン誘導体。

2 一般式 (II)

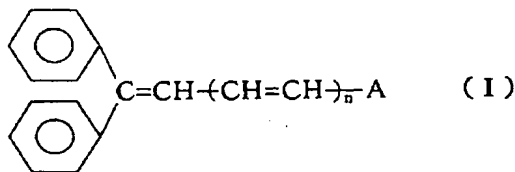


(R³は低級アルキル基を示す)で表わされる1, 1-ジフェニルメチル誘導体と次の一般式(III)



ル基またはN-アルキルカルバゾリル基を示し、Rは低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子を示し、R¹及びR²は低級アルキル基、ベンジル基、または無置換あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基もしくはハロゲン置換のフェニル基を示し、mは0または1の整数、nは0または1の整数を示す。)で表わされるアルデヒド化合物とを反応させることを特徴とする次の一般式(I)

3



(式中Aおよびnは上記で定義したとおりである。) で表わされる α -フェニルスチルベン誘導体の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は新規な α -フェニルスチルベン誘導体及びその製造法に関する。

本発明の α -フェニルスチルベン誘導体は、電子写真用の有機光導電性素材及び蛍光増白剤として使用することができる。特に後述するように電子写真用の有機光導電性材料として有用である。

従来、電子写真方式において使用される感光体の有機光導電性素材としてポリ-N-ビニルカルバゾールをはじめ数多くの材料が提案されている。

ここにいう「電子写真方式」とは一般に光導電性の感光体をまず、暗所で例えばコロナ放電などにより帯電せしめ、ついで露光部のみの電荷を選択的に放電させる事により静電潜像を得て、この潜像部をトナーなどを用いた現像手段で可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、1) 暗所において適当な電位に帯電されること、2) 暗所における電荷の放電が少ないこと、3) 光照射により速やかに電荷を放電すること、などが挙げられる。しかし従来の光導電性有機材料はこれらの要求をかならずしも十分に満足していないのが実状である。

一方、セレンや酸化亜鉛は光導電性無機材料として知られており、中でもセレンは広く実用に供されていることは事実である。しかし最近電子写真のプロセスの点から、感光体に対する種々の要求、すなわち一例として前述の基本的特性に加えて、例えばその形状についても可撓性のあるベルト状の感光体などが要求されるようになって来ている。しかしセレンの場合は一般にこのような形状のものに作成することは困難である。

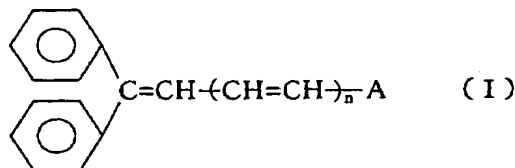
本発明の目的は、上述のような感光体に於ける

4

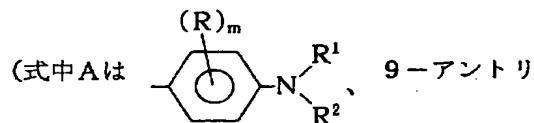
光導電性素材のもつ欠点を除去した、殊に光導電性素材として有用な新規な α -フェニルスチルベン誘導体及びその製造法を提供することである。

即ち第1の発明は、一般式 (I)

5



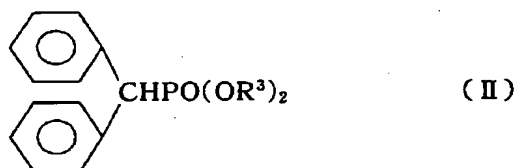
10



15 ル基またはN-アルキルカルバゾリル基を示し、Rは低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子を示し、R¹及びR²は低級アルキル基、ベンジル基、または無置換あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基もしくはハロゲン置換のフェニル基を示し、mは0または1の整数、nは0または1の整数を示す。) で表わされる α -フェニルスチルベン誘導体。

第2の発明は、

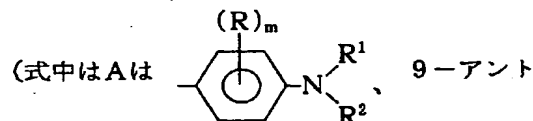
25



30 (R³は低級アルキル基を示す) で表わされる 1, 1-ジフェニルメチル誘導体と次の一般式 (III)

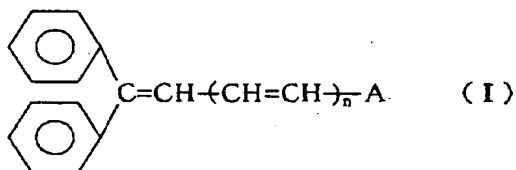


35



40 リル基またはN-アルキルカルバゾリル基を示し、Rは低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子を示し、R¹およびR²は低級アルキル基、ベンジル基、または無置換あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基もしくはハロゲン置換のフェニル基を示し、mは0または1の整数、nは0または1の整数を示す。) で表わされるアル

デヒド化合物とを反応させることを特徴とする次の一般式 (I)



(式中Aおよびnは上記で定義したとおりである。)で表わされるα-フェニルスルベン誘導体の製造法である。

本発明で用いる一般式 (II) で表わされる1, 1-ジフェニルメチル誘導体は、対応するハロメチル化合物と亜リン酸トリアルキルとを直接あるいはトルエン、キシレン等の溶媒中で加熱することにより容易に製造される。ここで亜リン酸トリアルキルとしては炭素数1~4のアルキル基、特にメチル基、エチル基が好ましい。

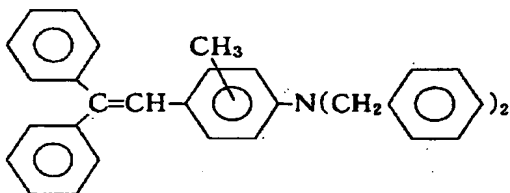
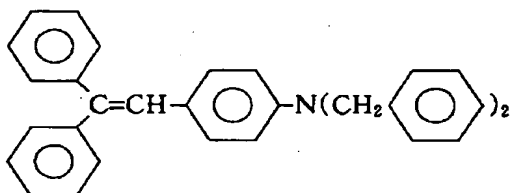
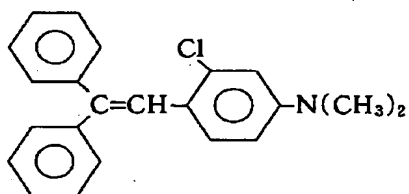
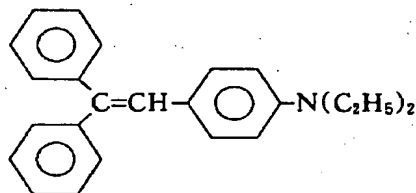
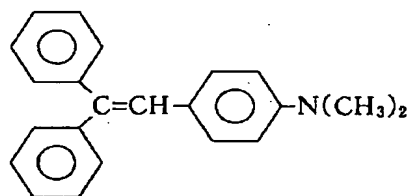
こうして得られた一般式 (II) で表わされる1, 1-ジフェニルメチル誘導体と一般式 (III) で表わされるアルデヒド化合物とを塩基性触媒の存在下、室温から100°C程度の温度において反応させる。

塩基性触媒としては、苛性ソーダ、苛性カリ、ナトリウムアミド、水酸化ナトリウム及びナトリウムメチラート、カリウム-tert-ブトキシドなどのアルコラートを挙げることができる。また反応溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどを挙げることができる。中でも極性溶媒、例えば、N, N-ジメチルホルムアミドおよびメチルスルホキシドが好適である。

反応温度は、1) 使用する溶媒の塩基性触媒に対する安定性、2) 縮合成分〔一般式 (II) 及び (III) の化合物〕の反応性、3) 前記塩基性触媒の溶媒中における縮合剤としての反応性によつて広範囲に選択することができる。例えば極性溶媒を用いる時は、実際には室温から100°C、好ましくは室温から80°Cである。しかし、反応時間の短

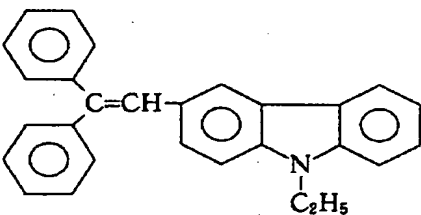
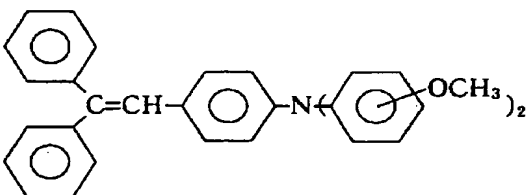
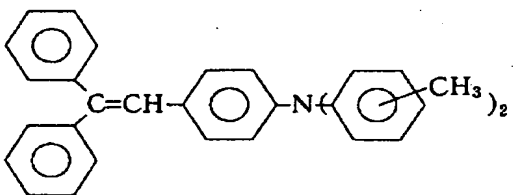
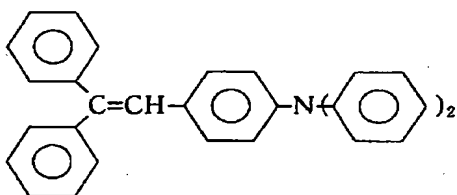
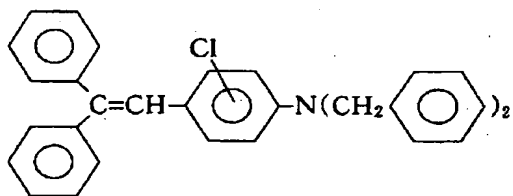
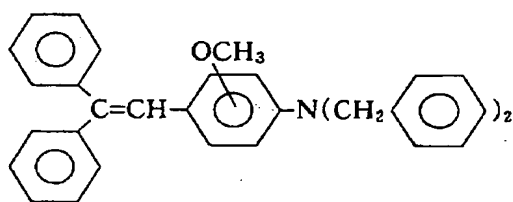
縮又は活性の低い縮合剤を使用する時は更に高い温度でもよい。

この様にして得られる本発明にかかわる新規α-フェニルスルベン誘導体を例示すれば次の通りである。

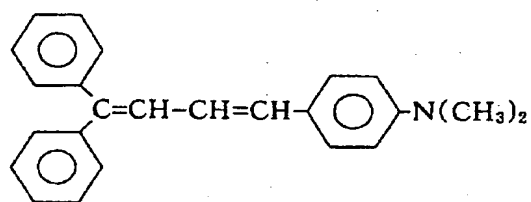


7

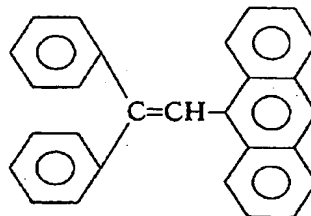
8



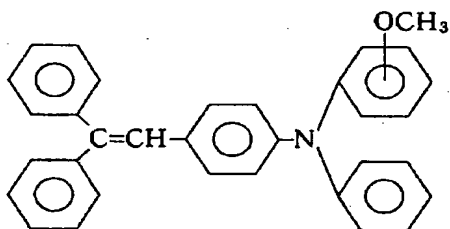
5



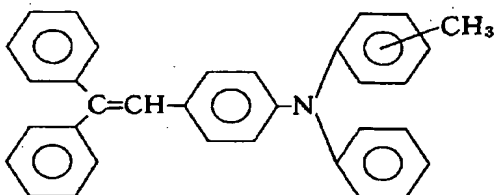
10



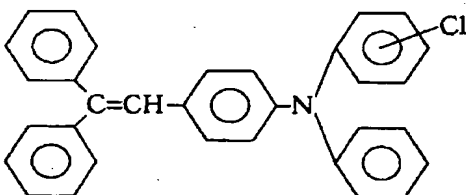
15



20



25



30

35

本発明にかかわる新規 α -フェニルスチルベン誘導体は、電子写真用感光体に於ける光導電性素材として極めて有用であり、染料やルイス酸などの増感剤によつて光学的あるいは化学的に増感される。また有機顔料あるいは無機顔料を電荷発生物質とするいわゆる機能力離型感光体に於ける電荷移動物質としてとりわけ有用である。

上記増感剤として例えばメチルバイオレット、

クリスタルバイオレット等のトリアリルメタン染料、ローズベンガル、エリスロシン、ローダミン B 等のキサンテン染料、メチレンブルー等のチアジン染料、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4-ジニトロ-9-フルオレノンが挙げられる。

また有機顔料としては、シーアイビグメントブルー25(C.I.No.21180)、シーアイビグメントレッド41(C.I.No.21200)、シーアイベシツクレッド3(C.I.No.45210)等のアゾ系顔料、シーアイビグメントブルー16(C.I.No.74100)等のフタロシアニン系顔料、シーアイバットブラウン5(C.I.No.73410)、シーアイバットダイ(C.I.No.73030)等のインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB、インダンスレンスカーレットR等のペリレン系顔料が挙げられる。又、セレン、セレンーテルル、硫化カドミウム、 α -シリコン等の無機顔料も使用できる。

次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

1, 1-ジフェニルメチルホスホン酸ジエチル 3.04g (0.010モル) と 4-N, N-ジメチルアミノベンズアルデヒド 1.49g (0.010モル) を 1, 2-ジメトキシエタン 20ml に加え、これに 50% 水素化ナトリウム 0.50g を加えた。室温で 3 時間かきまぜを行なった後、30分加熱還流した。室温迄放冷した後反応混合物を水 200ml に注ぎ、生成した沈殿物を濾取、水洗乾燥した。収量は 2.0g

(収率 66.7%) であった。エタノールから再結晶し、淡黄色板状結晶の α -フェニル-4'-N, N-ジメチルアミノスチルベン の純品を得た。融点は 125.0~125.5°C であった。

元素分析値は $C_{22}H_{22}N$ として下記のとおりであった。

	C%	H%	N%
計算値	88.24	7.08	4.68
実測値	88.01	7.07	4.76

赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法) を第 1 図に示した。

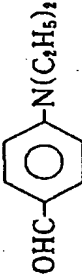
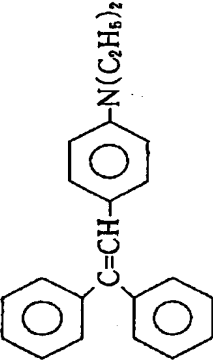
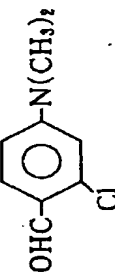
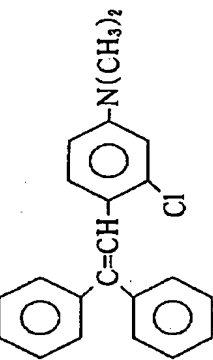
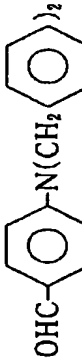
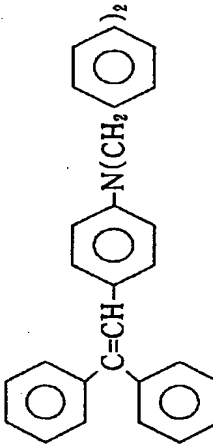
実施例 2~16

実施例 1 において 4-N, N-ジメチルアミノベンズアルデヒドの代わりに下記表に示すアルデヒドを用いる他は実施例 1 と同様に操作し、新規な α -フェニルスチルベン誘導体を得た。結果を表 1 に示す。又、実施例 4 で得られた α -フェニル-4'-N, N-ジベンジルアミノスチルベン の赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法) を第 2 図に、実施例 8 で得られた α -フェニル-4'-N, N'-ジフェニルアミノスチルベン の赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法) を第 3 図に、実施例 10 で得られた 1, 1-ジフェニル-2-(3-N-エチルカルバゾリル) エチレンの赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法) を第 4 図にそれぞれ示した。

11

12

表 1

実施例 No	使用したアルデヒド	α -フェニルスチルベン誘導体	融点 (°C) (再結晶溶媒)	元素分析値(%) 実測値/計算値		
				C	H	N
2			94.5~95.5 (エタノール)	88.01/ 88.01	7.81/ 7.71	4.31/ 4.28
3			124.5~126.0 (エタノール)	79.05/ 79.12	5.97/ 6.05	4.24/ 4.20
4			63.0 (リグロイン)	90.34/ 90.41	6.28/ 6.49	3.03/ 3.10

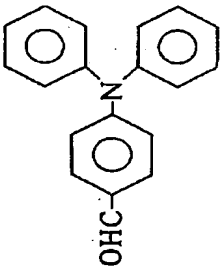
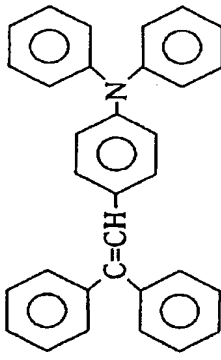
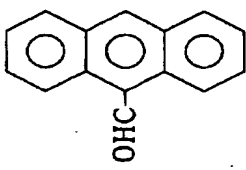
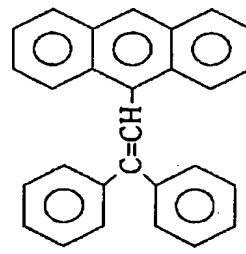
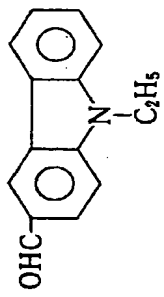
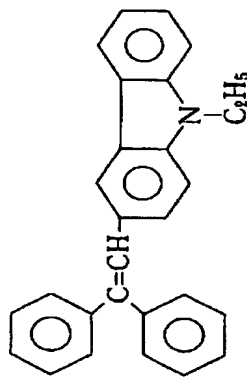
13

14

実施例 No.	使用したアルデヒド	α -フェエニルスチルベン誘導体	融点 (°C) (再結晶溶媒)	元素分析値(%) 実測値/計算値		
				C	H	N
5			169.0~170.7 (酢酸エチル)	90.01/ 90.27	6.64/ 6.72	3.03/ 3.01
6			125.0~126.0 (リゾロイン)	87.49/ 87.27	6.55/ 6.50	2.74/ 2.91
7			176.5~178.0 (トルエン- -n-Hex)	84.13/ 84.00	5.72/ 5.82	2.80/ 2.88


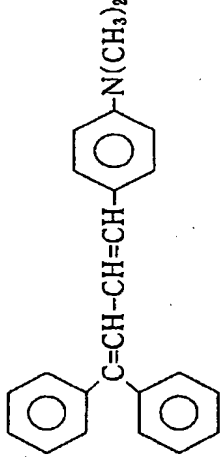
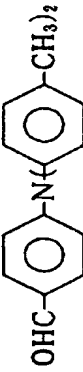
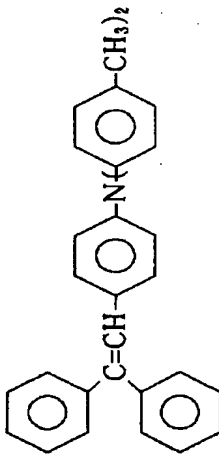
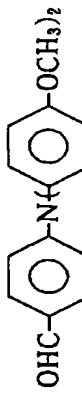
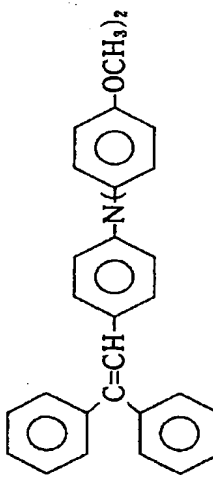
15

16

実施例 No.	使用したアルデヒド	α -フェニルスチルベン誘導体	融点 (°C) (再結晶溶媒)	元素分析値(%) 実測値/計算値		
				C	H	N
8			92.5~94.5 (ジオキサン -エタノール)	90.52/ 90.73	5.99/ 5.96	3.10/ 3.31
9			169.5~170.5 (エタノール -シクロヘキサ ン)	94.20/ 94.33	5.63/ 5.67	
10			139.5~140.5 (トルエン- エタノール)	90.12/ 90.03	6.17/ 6.22	3.64/ 3.75

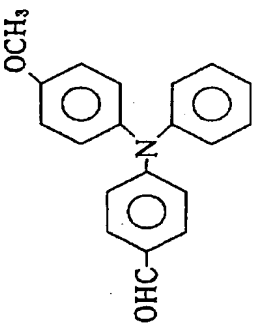
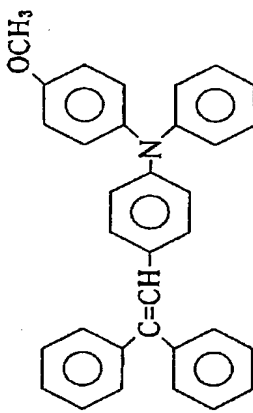
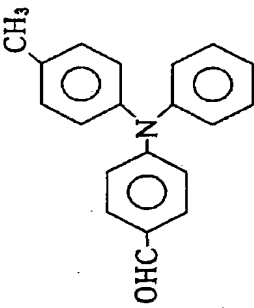
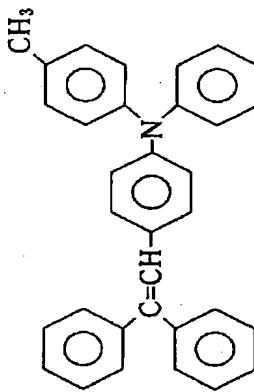
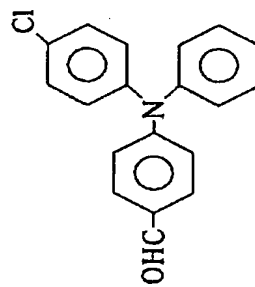
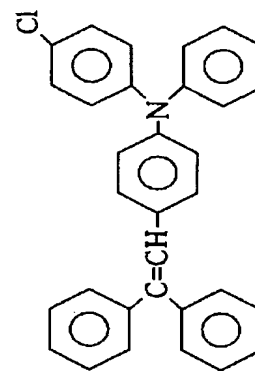
17

18

実施例 No	使用したアルデヒド	α -フェニルスチルベン誘導体	融点 (°C) (再結晶溶媒)	元素分析値(%) 実測値/計算値		
				C	H	N
11			171.5~172.5 (ジオキサン -メタノール)	88.65/ 88.60	7.17/ 7.14	4.32/ 4.30
12			139.0~140.0 (ジオキサン -エタノール)	90.31/ 90.41	6.50/ 6.49	3.07/ 3.10
13			122.5~124.0 シクロヘキサ ン	84.51/ 84.43	6.10/ 6.06	3.01/ 2.90

19

20

実施例 No.	使用したアルデヒド	α -フェニルスチラルベン誘導体	融点 (°C) (再結晶溶媒)	元素分析値(%) 実測値/計算値		
				C	H	N
14			122.5~126.5 酢酸エチル- エタノール	87.29/ 87.37	5.98/ 6.01	3.01/ 3.09
15			油状物	90.39/ 90.57	6.18/ 6.23	3.17/ 3.20
16			油状物	83.99/ 83.91	5.31/ 5.29	3.01/ 3.06

実施例 17

1, 1-ジフェニルメチルホスホン酸ジエチル 6.50 g (0.021 モル) と、4-N, N-ジフェニルアミノベンズアルデヒド 5.84 g (0.021 モル) を N, N-ジメチルホルムアルデヒド 40 ml に溶解し、これにカリウム-*t*-ブトキシド 2.83 g (0.025 モル) を 21~33°C にて 20 分を要して添加した。添加後室温で 4 時間攪拌を行なった後、反応混合物を 60 ml の氷水に注ぎ生成した沈澱を濾取、水洗、乾燥し 8.20 g (収率 90.6%) の粗製品を得た。

次いで、トルエン-エタノール混合溶媒から再結晶液、得られた淡黄色針状結晶を濾取し、メタノールで洗浄した後、乾燥して α -フェニル-*

*4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンの純品を得た。融点は 94.0~95.0°C であった。

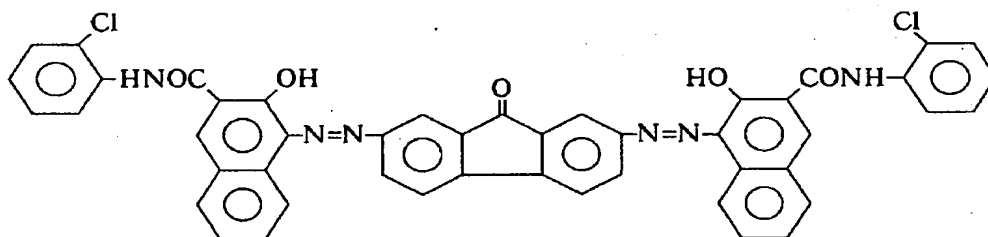
元素分析値は $C_{32}H_{25}N$ として下記のとおりであった。

	C%	H%	N%
計算値	90.68	5.91	3.32
実測値	90.73	5.96	3.31

赤外線吸収スペクトル (KBr 錠剤法) を第 5 図に示した。

応用例 1

電荷発生物質として下記構造式の化合物



76 部 (重量部、以下同じ)、ポリエステル樹脂 (バイロン 200 株東洋紡績製) の 2% テトラヒドロフラン溶液 1260 部およびテトラヒドロフラン 3700 部をボールミル中で粉碎混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着したポリエステルフィルムのアルミニウム面上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥させて厚さ約 1 μ m の電荷発生層を形成した。

一方、電荷輸送物質として、 α -フェニル-4'-N, N-ジエチルアミノスチルベン 2 部、ポリカーボネート樹脂 (パンライト K1300、株帝人製) 2 部およびテトラヒドロフラン 16 部を混合溶

解して溶液とした後、これを前記電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、80°C で 2 分間、ついで 105°C で 5 分間乾燥させ厚さ約 20 μ m の電荷輸送層を形成せしめて感光体 No. 1 を作成した。

応用例 2~7

応用例 1 における α -フェニル-4'-N, N-ジエチルアミノスチルベンにかえて、表 2 に示した α -フェニルスチルベン誘導体を用いた以外は応用例 1 と同様にして感光体 No. 2~7 を作成した。

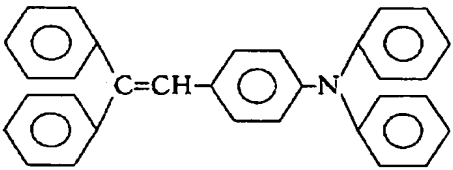
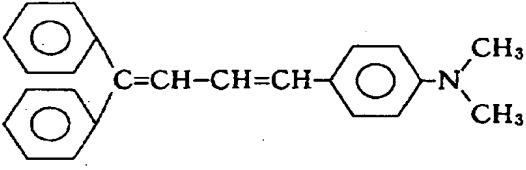
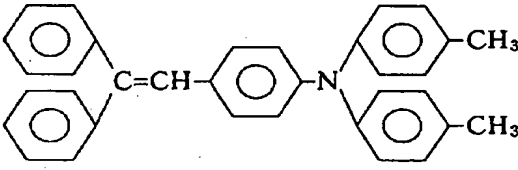
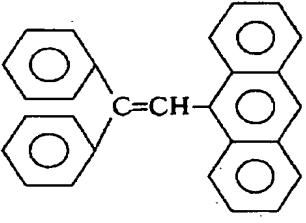
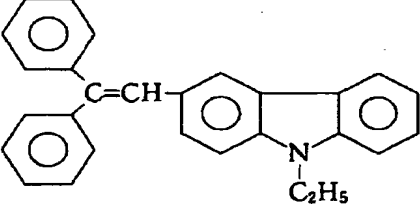
表

2

感光体 No.	α -フェニルスチルベン誘導体
2	

23

24

感光体No.	α -フェニルスチルベン誘導体
3	
4	
5	
6	
7	

このようにして作成した感光体No.1~7について、市販の静電複写試験装置（川口電機製作所製SP428型）を用いて、-6KVのコロナ放電を20秒間行なつて帯電せしめた後20秒間暗所に放置し、その時の表面電位 V_{po} （ボルト）を測定し、ついでタングステンランプ光を感光体表面の照度が20ルクスになるように照射して、表面電位が V_{po} の2分の1になるまでの時間（秒）を求め、

露光量 $E_{1/2}$ （ルクス・秒）を算出した。その結果は表3の通りであつた。

表 3

感光体No.	V_{po}	$E_{1/2}$
1	-1060	1.1
2	-1070	1.4

25

26

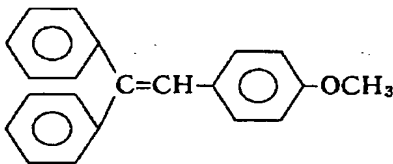
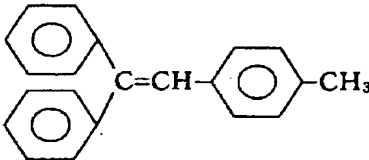
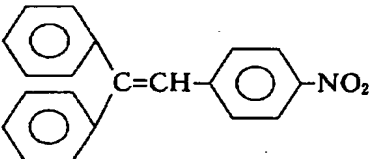
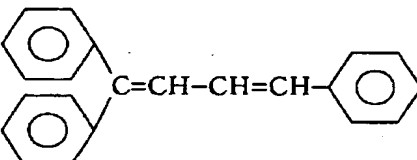
感光体No.	V _{po}	E1/2
3	-1090	0.9
4	-600	1.0
5	-1130	0.8
6	-1040	4.5
7	-890	1.5

*ジエチルアミノスチルベンにかえて表4に示す化合物を用いた以外は応用例1と同様にして比較感光体No.1~4を作成し、上記の測定と同様にしてV_{po}およびE1/2を求めた。その結果は表5の通りであつた。

次に、応用例1のα-フェニル-4'-N, N-*

表

4

比較感光体No.	化 合 物
1	
2	
3	
4	

表

5

40

比較感光体No.	V _{po}	E1/2
1	-1492	8.25

比較感光体No.	V _{po}	E1/2
2	-1678	測定不能 (光減衰極少)

27

比較感光体No	V _{po}	E1/2
3	-1584	測定不能 (光減衰なし)
4	-1430	7.95

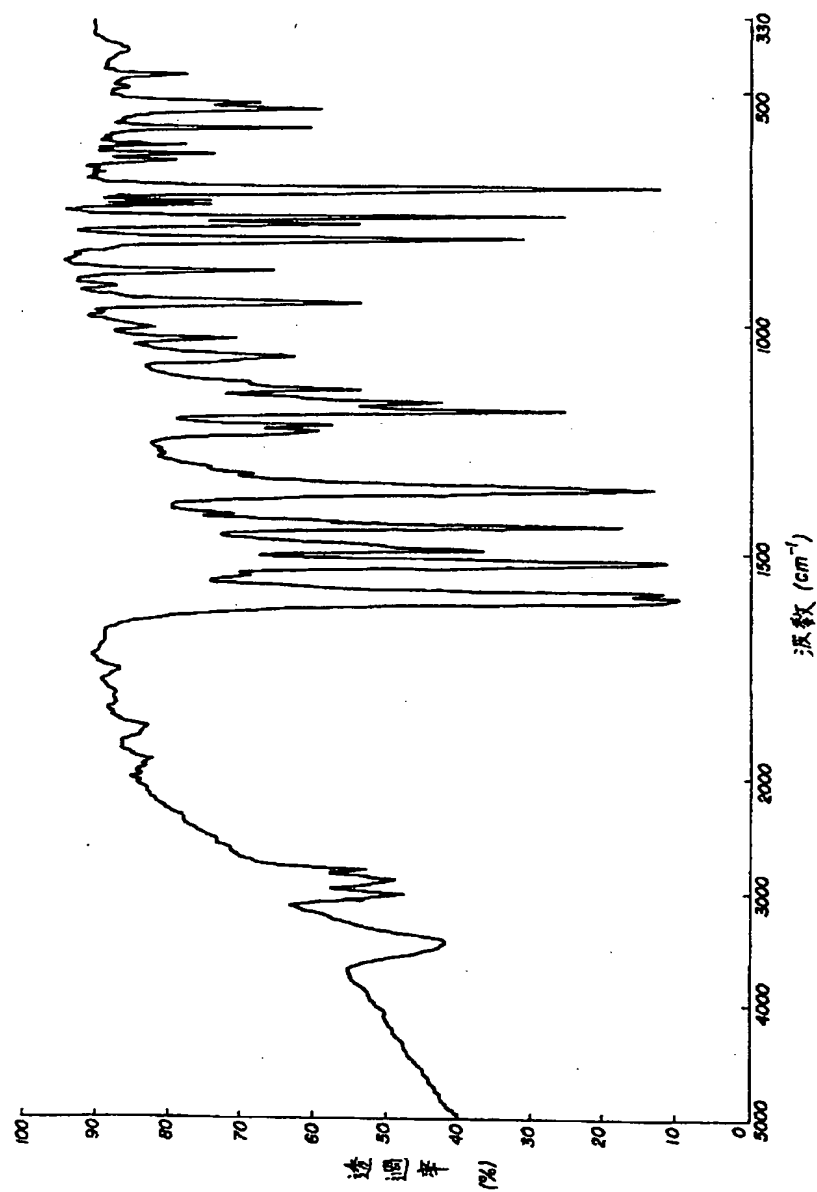
以上のように、本発明の α -フェニルスチルベン誘導体は、特に電子写真感光体において優れた性質を示すものである。

28

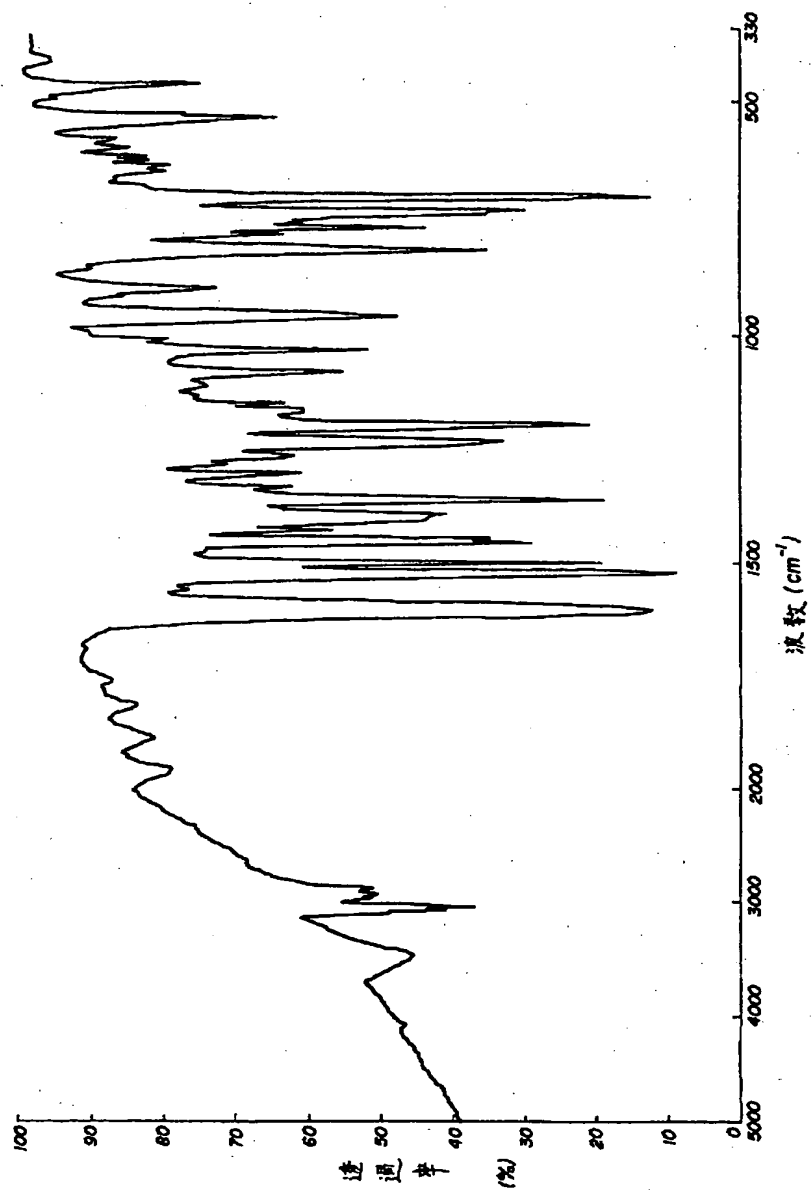
図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた化合物の、第2図は実施例4で得られた化合物の、第3図は実施例8で得られた化合物の、第4図は実施例10で得られた化合物の、第5図は実施例17で得られた化合物の各々の赤外線吸収スペクトル図(KBr錠剤法)である。

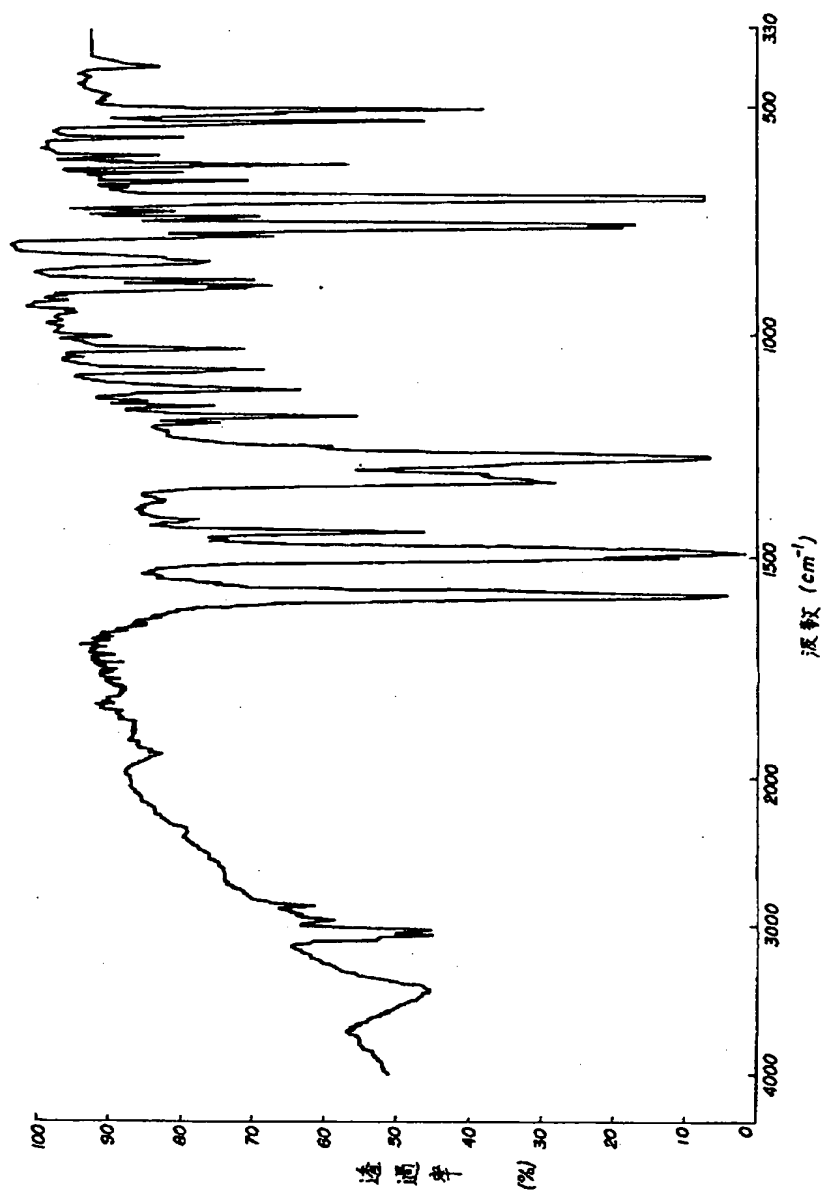
第1図



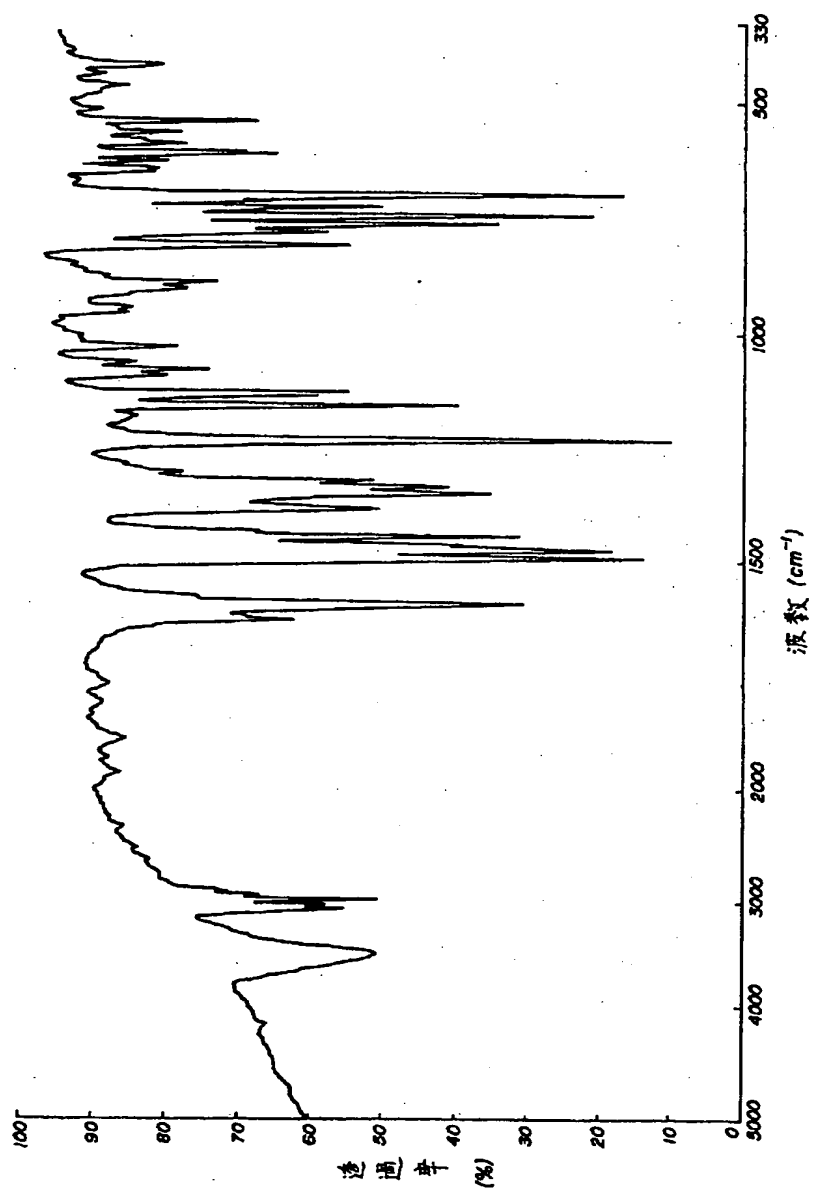
第2図



第3图



第4図



第5图

